

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

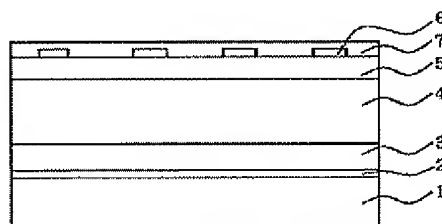
## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08046229 A**(43) Date of publication of application: **16.02.96**(51) Int. Cl. **H01L 31/04**(21) Application number: **06178907**(71) Applicant: **CANON INC**(22) Date of filing: **29.07.94**(72) Inventor: **ISHIHARA SHUNICHI**(54) **POLYCRYSTALLINE SILICON DEVICE AND SOLAR CELL**

## (57) Abstract:

PURPOSE: To suppress defects resulting from stress distortion on an interface due to the difference in thermal expansion coefficients between the substrate of a different kind of glass, a metal, etc., and polycrystalline silicon.

CONSTITUTION: In a device, in which polycrystalline silicon of a material different from crystal silicon, is deposited on a substrate an amorphous SiGe layer or an amorphous SiSn layer 3 is formed between a substrate 1 and polycrystalline silicon 4.



COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-46229

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/ 04	L X A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-178907

(22) 出願日 平成6年(1994)7月29日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 石原 俊一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

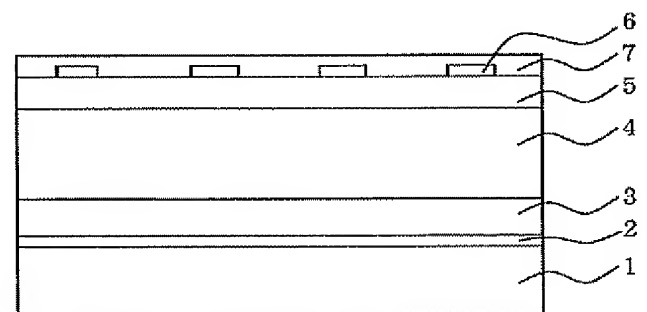
(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 多結晶シリコンデバイス及び太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ガラス、金属等の異種の基板と、多結晶シリコンとの、熱膨張係数の違いのための界面における応力歪みに起因する欠陥を抑える。

【構成】 結晶シリコンとは異なる材料の基板上に多結晶シリコンを堆積したデバイスにおいて、基板1と多結晶シリコン4との間に非晶質SiGe層または非晶質SiSn層3が存在する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶シリコンとは異なる材料の基板上に多結晶シリコンを堆積したデバイスにおいて、基板と多結晶シリコンとの間に非晶質SiGe層または非晶質SiSn層が存在することを特徴とする多結晶シリコンデバイス。

【請求項2】 前記非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の膜厚方向の抵抗率が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の多結晶シリコンデバイス。

【請求項3】 結晶シリコンとは異なる材料の基板上に、非晶質SiGe層または非晶質SiSn層と、多結晶シリコン層のpn接合層とで構成されることを特徴とする多結晶シリコン太陽電池。

【請求項4】 前記非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の膜厚方向の抵抗率が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項3に記載の多結晶シリコン太陽電池。

【請求項5】 結晶シリコンとは異なる材料の基板上に、n型もしくはP型の伝導型を有する非晶質SiGe層または非晶質SiSn層と、真性の伝導を有する多結晶シリコン層と、該非晶質SiGe層または非晶質SiSn層とは異なる伝導型を有する多結晶シリコン層とで構成されることを特徴とする太陽電池。

【請求項6】 前記非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の膜厚方向の抵抗率が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項5に記載の太陽電池。

【請求項7】 結晶シリコンとは異なる材料の基板上に、非晶質SiGe層または非晶質SiSn層と、n型あるいはp型の伝導型の多結晶シリコン層と、真性の伝導型を有する多結晶シリコン層と、該n型あるいはp型の伝導型の多結晶シリコン層とは異なる伝導型のp型あるいはn型の多結晶シリコン層とで構成されることを特徴とする太陽電池。

【請求項8】 前記非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の膜厚方向の抵抗率が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項7に記載の太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多結晶シリコン太陽電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 多結晶シリコンは、特性及びコストを考えたとき、太陽電池用の材料として有望である。

【0003】 従来の多結晶シリコン太陽電池は、キャスト内に高純度のシリコン粉末あるいは碎片を入れ、熱し、熔融した後、冷却することにより、多結晶シリコンのインゴットを作製する。キャストをこわして取り出したインゴットを一定の厚さでスライスし、ポリシングすることにより、多結晶シリコンのウェハーを作製する。

上記多結晶シリコンウェハーに不純物の拡散によりpn接合を形成し、その上に集電電極を印刷法等により形成し、その上に反射防止用の層をコートすることにより、多結晶シリコン太陽電池を作製している。

【0004】 上記形成法の欠点は、コストがかかることであり、特にインゴットのスライシング及びポリシングにコストがかかることである。

【0005】 この問題を解決するために、ガラスあるいは金属の基板上に薄膜の多結晶シリコンを作製しようと種々試みられている。

【0006】 すなわち、ガラスあるいはステンレス等の基板上にCVD法、プラズマCVD法、液相法により直接多結晶シリコン薄膜を形成する方法、あるいは、CVD法、プラズマCVD法、蒸着法、スパッタリング法で非晶質シリコン膜あるいは小粒径の多結晶シリコン膜を形成した後、レーザーあるいは赤外ランプ等で該シリコン膜を熔融あるいは固相成長させ多結晶シリコン薄膜を形成する方法が提案されている。これらの方法は、スライシング及びポリシングの工程が不要のためコスト面で極めて有利である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、多結晶シリコン薄膜の作製温度は通常室温よりかなり高いため、ガラス、金属等の異種の基板上に作製した後、室温まで温度を下げる時に、熱膨張係数の違いのため、界面において歪みが生じ、多結晶シリコン薄膜に欠陥が形成される。

【0008】 この欠陥が、再結合中心として作用するために電荷の走行をさまたげ、太陽電池の光電変換効率を低下させる。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、結晶シリコンとは異なる材料の基板上に多結晶シリコンを堆積したデバイスにおいて、基板と多結晶シリコンとの間に非晶質SiGe層または非晶質SiSn層が存在することを特徴とする多結晶シリコンデバイスを要旨とする。

## 【0010】

【作用】 本発明によれば、ガラスあるいは金属等の結晶シリコンとは異なる基板上にまず、非晶質SiGeまたは非晶質SiSn層を形成した後、その上に多結晶シリコン層を形成することにより、多結晶シリコン形成時の温度から室温に冷却する時に、熱膨張係数の違いにより生じる応力歪みに起因する欠陥の発生を抑えることを可能にしたものである。

## 【0011】

【実施態様例】 本発明の太陽電池の構成について示す。図1は、本発明の太陽電池の構成の代表例である。1は基板であり、通常は金属、ガラス、あるいは合成樹脂等が使用される。太陽電池の構成物質の支持体としての役割をもつ。基板が絶縁体で構成されている場合は、その

表面に金属層2が形成され、電極としての役割をする。金属層は通常の蒸着法、スパッタリング法、印刷法、塗布法等が使用される。

【0012】基板が金属等導電材料で形成されている場合は、そのまま基板が電極としての役割をしても良い。また電極の抵抗を低くしたいとき、あるいは、光の反射を行わせ、再び多結晶シリコン層での光の吸収を促進したい場合には、基板上に抵抗率の低いAg、Al等の金属を単層あるいは積層して形成し、電極及び反射層とする。

【0013】3は非晶質SiGe層または非晶質SiSn層で、熱による歪みの緩衝層としての役割をはたしている。非晶質SiGe層または非晶質SiSn層は、通常RF、VHF、マイクロ波帯域の高周波電力によるプラズマ放電により原料ガスを分解し、基板上に堆積する。

【0014】非晶質SiGeを用いる場合には、原料ガスとしてSiを含む原料ガスとGeを含む原料ガスとを混合したものを用い、また、非晶質SiSnを用いる場合には、原料ガスとしてSiを含む原料ガスとSnを含む原料ガスを混合したものを用いる。必要に応じて、H<sub>2</sub>ガスあるいはHe、Ar、Ne、Xe等の不活性ガスで希釈することもある。

【0015】Siを含む原料ガスとしては、SiH<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiF<sub>4</sub>、SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、SiF<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>等が用いられる。これらのガスは1種類あるいは2種類以上を用いることもある。Geを含む原料ガスとしては、GeH<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub>、GeF<sub>4</sub>等が用いられる。これらのガスは1種類あるいは2種類以上を用いることもある。また、Snを含む原料ガスとしては、SnCl<sub>4</sub>、Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>等が用いられる。

【0016】非晶質SiGe層を用いる場合には、これらの原料ガスを真空チャンパー間に導入し、通常0.013Paから1330Paの間の圧力下でプラズマ放電を起こし、原料ガスを分解し堆積に寄与する活性種を作製する。このようにして所定の温度に加熱した基板上に非晶質SiGeが堆積される。

【0017】また、非晶質SiSn層を用いる場合にも、上述と同様にして非晶質SiSn層を基板上に堆積できるが、非晶質SiSn膜はスパッタリング法でも作製することができる。ターゲットとしてSiSn合金粉末、あるいはSi粉末とSn粉末とを混合して焼結したものをを用い、H<sub>2</sub>ガスあるいはHe、Ar、Ne、Xe等の不活性ガスで、DC、RF、スパッタリングすることにより作製することができる。

【0018】非晶質SiGe層または非晶質SiSn層は、非晶質であるので構造柔軟性があり、非晶質SiGe層または非晶質SiSn層上に結晶シリコン層を積層させた構造の膜に温度変化を生じさせても、非晶質Si

Ge層または非晶質SiSn層と結晶シリコン層との間には、熱膨張係数の違いに起因する歪みがほとんど生じない。そのため高温で作製した結晶シリコン膜を、作製後室温に冷却しても欠陥の小さい膜を得ることができる。

【0019】一方、基板上に直接作製した結晶シリコン膜は作製した温度より室温に冷却したとき、熱膨張係数の違いにより、基板との界面に応力が発生し、そのため結晶シリコン膜中に欠陥が導入される。

10 【0020】非晶質SiGe層または非晶質SiSn層とガラス、金属等の基板との間には、熱膨張係数には、大きな違いがある。しかしながら、非晶質SiGe層または非晶質SiSn層と基板との熱膨張係数の違いにより、作製温度から室温に冷却したときに生じる欠陥は大きな問題にはならない。

【0021】その理由としては、以下に記述の(a)及び(b)が挙げられる。

20 【0022】(a)非晶質SiGeまたは非晶質SiSn層の構造柔軟性により、冷却過程において、構造の再編成が起こり得ることである。

【0023】(b)非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の抵抗を小さくするため通常は価電制御用の不純物をドーピングするので、フェルミレベルは、価電子帯側、あるいは伝導帯側に強く寄っているため、多数キャリアで欠陥は埋められ、電荷のトラップとして寄与しないことである。

【0024】非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の上にpn接合、あるいはpin接合の太陽電池を形成したとき非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の抵抗が電圧降下に寄与しないことが重要である。そのため非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の単位面積当りの抵抗は1Ω以下にする必要がある。また、基板と多結晶シリコンとの熱膨張係数の違いによって生じる応力を緩和するために必要な非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の膜厚の下限は50Åである。好ましくは100Å以上の膜厚を必要とする。

【0025】従って非晶質SiGe層または非晶質SiSn層の膜厚方向の単位面積当りの抵抗を1Ω以下にするためには、膜厚が100Åの場合には非晶質SiGeまたは非晶質SiSn層の抵抗率が10<sup>6</sup>Ω・cm以下であることが必要である。また膜厚が1μmの場合には、非晶質SiGeまたは非晶質SiSn層の抵抗率は10<sup>4</sup>Ω・cm以下であることが必要である。

【0026】非晶質SiGeまたは非晶質SiSn層の抵抗率を下げるには、2つの方法がある。第1の方法として、非晶質SiGe膜の場合は非晶質SiGe膜中Geの含有量を85原子%以上とし、また、非晶質SiSn膜の場合は非晶質SiSn膜中Snの含有量を50原子%にすることにより、10<sup>6</sup>Ω・cm以下にすることができる。

【0027】第2の方法は、III族あるいはV族の価電子制御用の不純物をドーピングすることである。ドーピングすることにより、フェルミレベルは価電子帯側、あるいは導電帯側に移動し、多数電荷によって、非晶質SiGeまたは非晶質SiSn内の欠陥は満たされる。そのため実質的に欠陥が電荷のトラップとして働くことがなくなる。第2の方法は、非晶質SiGe層または非晶質SiSn層をドーピング層として用いる場合に有用である。

【0028】価電子制御用不純物の膜中への導入方法としては、イオン打ち込み、拡散等があるが、非晶質SiGeまたは非晶質SiSnの場合、作製時に不純物を膜中に取り込めるように、原料ガス中に不純物元素を含むガスを混合させ、プラズマ中で該ガスを分解し、膜中に取り込む方法が生産上余分なプロセスを必要とせず有用である。

【0029】不純物元素を含むガスとしては、III族元素を含むガスとしては、 $B_2H_6$ 、 $BF_3$ 等があり、V族元素を含むガスとしては、 $PF_5$ 、 $PH_3$ 、 $AsH_3$ 等がある。

【0030】図1において4は多結晶シリコン層である。この層において光吸収を行い電荷を発生させ、発電を行う。多結晶シリコン層の厚さは、入射した光を吸収するのに十分な厚さを要する。あまり厚いと電荷の拡散距離の増大による外部へ取り出させられる電流の減少、及び電圧の減少につながる。またコストを考えた場合、生産時間が長くなり、また原材料の使用量が増える分不利である。金属反射層2との組合せにより、入射した光を効率よく吸収させることにより、膜厚を薄くすることができる。好ましい膜厚は $1\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下である。また5の多結晶シリコン層とpn接合を形成するため価電子制御用の不純物を混入させてある。

【0031】5の半導体層とは、pn接合を形成させるために伝導の型は5の半導体層と逆の伝導型にする必要がある。また3の非晶質SiGe層とは接合をつくらないうで、オーミックな接触が得られるように同じ伝導型にする必要がある。

【0032】本発明に使用する多結晶シリコン膜の作製方法は使用する基板によって異なるが、種々の方法が適宜用いられる。代表的なものとして次のような方法がある。CVD法と呼ばれる原料ガス( $SiH_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $H_2$ 、 $SiF_4$ 、 $SiF_2H_2$ 等のガス)を、加熱した基板上で分解し、多結晶シリコン膜を得る方法。

【0033】プラズマ放電法と呼ばれる $SiH_4$ 等の原料ガスを多量に希釈した $H_2$ 中で、RF、LF、VHF、マイクロ波等の電力を印加した条件下でプラズマ放電を起こし堆積する方法。

【0034】液相法と呼ばれるSn、In、Ga等の金属溶媒中にSiを飽和状態まで溶かし込み、基板の表面に、金属溶媒が接するように基板を金属溶媒中に挿入

し、基板表面の溶媒温度が挿入前に比べ多少低くなるように温度設定を行った状態で、基板表面のSiの溶解を過飽和状態にする。

【0035】以上の方法等で基板表面上に多結晶Si膜が形成される。いずれの方法でも、熱的歪みの緩和層としての非晶質SiGe層またはSiSn層が結晶化して、消滅するような極端に高い基板温度に長時間基板を放置するような成膜方法は適していない。

【0036】価電子制御用の不純物は、イオン打ち込み法、拡散法等膜を堆積した後に、多結晶シリコン層に混入させる方法、成膜時に原料ガス、あるいは溶媒の中に混合させ、堆積と共に不純物を混入させる方法等があり、適宜用いられる。

【0037】pn接合を形成したとき空乏層が多結晶シリコン層全体に広がるように不純物の混入量は多過ぎても良くない。しかし、少な過ぎると直列抵抗成分が大きくなるため、外部へ取り出すときに損失になってしまう。そのため、一般的には多結晶シリコン層4の抵抗率が $0.1\Omega \cdot cm \sim 100\Omega \cdot cm$ の範囲になるように不純物の混入量は調整される。

【0038】5は多結晶シリコン層4とpn接合を形成するための半導体層である。

【0039】多結晶シリコン層4とpn接合を形成したときに、十分に多結晶シリコン層4で光が吸収され、電荷が発生できるためには、半導体層5の厚さは薄くなければならない。望ましい厚さは $2000\text{\AA}$ 以下である。また多結晶シリコン層4と開放電圧の大きいpn接合を作るためには、III族あるいはV族の価電子制御用の不純物が多量に混入されることが必要である。また混入された不純物により、自由電子あるいはホールが効率よく作られ、フェルミレベルが伝導帯側あるいは価電子帯側に十分に動かされることが重要である。

【0040】一般には、抵抗率が $1\Omega \cdot cm$ 以下になるように多量にIII族あるいはV族の元素不純物が混入される。

【0041】半導体層5としては、通常は非晶質シリコン、非晶質シリコン・カーバイド、多結晶シリコン、多結晶シリコン・カーバイドが適している。

【0042】図1において、6は集電電極で、半導体層5に集められた電荷を外部回路に取り出すために用いられる。

【0043】集電電極は、導電率の高いAg、Al、Cu等の金属をグリッド状あるいはくし形状に蒸着法、ペースト塗布法等で形成するか、あるいはワイヤー状の金属を半導体層5の上に張り付けることにより形成される。

【0044】集電電極の幅はできる限り細く、間隔は広い方が多結晶シリコン層4に入射する光量が多くなるので望ましいが、逆にあまり幅が細く、間隔が広いと直列抵抗が高くなり、外部回路へ効率よく発生電荷を取り出

せない。したがって、通常は幅0.02~1mmで間隔1mm~5cmに選ばれる。実際の集電電極の幅、間隔は半導体層5及び反射防止層7の表面抵抗の値によって適宜決められる。

【0045】図1において、7は太陽電池セルに入射した光が、効率より多結晶シリコン層4の中へ入射するように、半導体層5の上につけた反射防止層である。通常金属酸化物例えば $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}$ 等が用いられる。

【0046】膜厚は、反射防止層5の材料の屈折率を考慮し、反射が最も小さくなるような厚さに設定される。

【0047】なお、反射防止層に抵抗率の低い材料を用い、その表面抵抗が半導体層5の表面抵抗より低いときは、集電電極6が反射防止層7の上に配置された構造でも良い。

【0048】図2は本発明の太陽電池の他の一の構成例である。図1と異なる点はn型の非晶質SiGe層または非晶質SiSn層23、多結晶シリコン層24、p型半導体層25でpin接合を形成している点にある。多結晶シリコン層24には、価電制御用の不純物は混入されていない。従って、フェルミ準位はバンドギャップの中央付近にあり、真性の伝導型を示す。この方法は多結晶シリコン層において、少数電荷の拡散長が短かく、有効に光を吸収する程度に多結晶シリコン層を厚くすると、拡散電流が十分採れないときに一般に用いられる。内部電界によるドリフトによって電流を採ろうとする方法である。

【0049】図2において、21、22、26、27はそれぞれ図1の1、2、6、7に対応している。

【0050】非晶質SiGe層または非晶質SiSn層23と半導体層25とは、それぞれ異なる型の価電制御用の不純物が混入されている。

【0051】図3は本発明の太陽電池のさらに他の一構成例である。

【0052】図2と異なる点は、価電制御用の不純物を混入した非晶質SiGe層または非晶質SiSn層33の上に、それと同じ導電型の価電制御用元素を混入した多結晶シリコン層38を形成し、その上に不純物を混入していない多結晶シリコン層34を形成し、その上に該多結晶シリコン層とは逆の伝導型の価電制御用元素を混入した半導体層35を形成してある。半導体層35を多結晶シリコンによって形成すれば、すべて多結晶シリコンで形成されたpin構造の太陽電池になる。

【0053】本構成は、非晶質SiGeまたは非晶質SiSn層33の機能を熱的歪みの緩衝層、多結晶シリコン層38の機能をpinの結合形成のドーピング層と機能を分離している点に特徴がある。したがって、非晶質SiGeまたは非晶質SiSn33と多結晶シリコン層38との膜厚、不純物のドーピング量をそれぞれ独立に最適な値に設定することが可能となる。

【0054】

【実施例】次に本発明を実施例を上げて詳細に説明する。

【0055】（実施例1）図1の構成の太陽電池を下記の手順で作製した。厚さ1mm、面積5cm×5cmのステンレス基板をアセトン、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、十分に乾燥した後、スパッタリング装置に装着した。装置内を十分に排気した後、基板温度を300℃にした後、AgのターゲットでArを30sccm流し、0.27Paの圧力に調整し、500WのDC電力を印加し、20分で約2000Åの厚さのAg膜の金属反応膜2を成膜した。上記基板を取り出し、図4のプラズマ成膜装置の基板ホルダー57上に設置した。

【0056】以下本実施例で用いたプラズマ成膜装置について記す。

【0057】図4において、41は真空チャンバー、42は真空排気管で不図示のターボポンプ及びロータリーポンプに接続され、真空チャンバー内を真空に排気する。43は原料ガスの吹き出し口で、原料ガスの供給管44を通じて原料ガスが供給される。原料ガスの供給管の途中には圧縮空気で動作するバルブ45が取り付けられており、ポンプの停止等、非常時に原料ガスがチャンバー内に導入されるのを防止している。原料ガスの供給管44には、それぞれのガスのマスフローコントローラ46~50が接続され、それぞれのガスの必要な流量がそれぞれチャンバーに供給される。また、本実施例で用いたマスフローコントローラは、圧電材料を流量制御用バルブに用いたもので、応答速度は0.2秒程度である。46、47、48、49、50は、それぞれGeF<sub>4</sub>ガス、SiF<sub>4</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>で5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガス、H<sub>2</sub>で5%に希釈したBF<sub>3</sub>ガスのマスフローコントローラであり、51、52、53、54、55はそれぞれのガスをそれぞれのマスフローコントローラへ供給するガスの供給管で、それぞれ不図示のガスボンベから、それぞれのガスが供給される。

【0058】56はプラズマを生起させるための電極であり、マッチングボックス58を介して13.56MHzの高周波電源59と接続されている。57は基板ホルダーでアース接続されている。

【0059】原料ガスを流したとき高周波電源59より高周波電力を印加すると、電極56と基板ホルダー57との間でプラズマ放電が起こる。基板ホルダー57の表面には基板1が取り付けられており、基板ホルダー57の内部には加熱用ヒーター60と熱電対61が挿入されている。

【0060】加熱ヒーター60と熱電対61のそれぞれのリード線は、温度コントローラ62に接続され、基板ホルダー57は設定した温度に保たれる。63はチャンバー内の圧力を測定するための圧力計で、64はチャンバー内の圧力をコントロールするための圧力コントロ

ールバルブである。65は圧力をコントロールするための制御系である。原料ガスの流量が変化しても、チャンパー内の圧力は設定された一定値に保たれる。

【0061】基板1を基板ホルダー57に設置した後、チャンパー内を $1 \times 10^{-4}$  Pa以下に排気した。

【0062】その後、基板を250℃に加熱した。GeF<sub>4</sub>ガスマスフローコントローラ46よりGeF<sub>4</sub>ガスを20 sccm、SiF<sub>4</sub>ガスマスフローコントローラ47よりSiF<sub>4</sub>ガスを20 sccm、H<sub>2</sub>ガスマスフローコントローラ48よりH<sub>2</sub>ガスを20 sccm、マスフローコントローラ49よりH<sub>2</sub>ガスで5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガスを0.2 sccm流した。チャンパー内の圧力を13 Paに設定した。この状態で高周波電源より、13.56 MHzの高周波電力を75 W電極56に印加し、プラズマ放電を電極56と基板ホルダー57との間に生起させた。

【0063】この状態を20分間維持した。その結果、基板1の金属反射膜Ag膜の上に非晶質のSiGe膜が2500 Å堆積した。

【0064】堆積した膜の特性は同一条件でガラス基板上に1時間堆積した膜厚7600 Åの膜で評価した。膜の暗抵抗率は $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、反射電子線回折の結果は非晶質であった。

【0065】ガスを総て止め、十分にチャンパー内を真空排気した後、基板を550℃に加熱した。マスフローコントローラ47、48、49より、それぞれSiF<sub>4</sub>ガスを100 sccm、H<sub>2</sub>ガスを20 sccm、H<sub>2</sub>ガスで5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガスを0.2 sccm流した。チャンパー内の圧力を圧力コントローラで50 Paに設定した。この状態で高周波電源より、13.56 MHzの高周波電力350 Wを電極56に印加し、プラズマ放電を電極56と基板ホルダー57との間に生起させた。

【0066】SiF<sub>4</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスで5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガスとは、各マスフローコントローラへの信号を制御することにより、5秒毎に導入及び遮断を繰り返し、チャンパー内に導入した。一方、H<sub>2</sub>ガスは常にチャンパーに20 sccm導入した。その結果、5秒毎に膜の堆積とH<sub>2</sub>プラズマ処理が行われることとなり、結晶性の優れた多結晶シリコン膜が形成できた。

【0067】この状態を3時間繰り返した。その結果、基板1上には非晶質SiGe膜3の上に厚さ約12 μmの多結晶シリコン層4が形成された。得られた試料と同条件でガラス基板上に作製した試料の抵抗率は、 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ でX線回折の結果(110)面が強く配向した多結晶シリコンであった。

【0068】次に基板温度は550℃に加熱したままチャンパー内を十分に真空排気した後、SiF<sub>4</sub>ガスを20 sccm、H<sub>2</sub>ガスを5 sccm、H<sub>2</sub>で5%に希釈したBF<sub>3</sub>ガスを0.4 sccm流した。チャンパー内の

圧力は50 Paに設定した。高周波電源より13.56 MHzの高周波電力100 Wを印加した。SiF<sub>4</sub>ガスとBF<sub>3</sub>ガスは60秒毎に導入と遮断を繰り返し、一方H<sub>2</sub>ガスは連続的に流した。この導入と遮断を3回繰り返した。その結果、基板1の多結晶シリコン層4の上に厚さ250 Åのp型の多結晶Si層が成膜できた。

【0069】なお、この層の膜厚は非常に薄いため、ガラス基板上に膜の堆積とH<sub>2</sub>プラズマ処理の繰り返しの60回行って成膜した試料によって評価した。その結果暗抵抗率は $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ で、反射電子線回折の結果は多結晶であった。

【0070】上記のプロセスで、ステンレス基板1上にAgの反射膜2、n型の非晶質SiGe膜3、n型の多結晶シリコン層4、p型の多結晶シリコン層5を形成した。

【0071】多結晶シリコンのpn接合を形成した基板をプラズマ成膜装置よりとり出し、電子ビーム蒸着機の中に挿入した。マスクを基板の表面に装着し、Cr、Ag、Crの三層よりなる集電電極を形成した。集電電極の幅は0.1 mmで間隔は5 mm毎のくし形の集電電極をつけた。

【0072】次に上記基板をスパッタリング装置に挿入し、10 Paの酸素雰囲気中で、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットをスパッタリングし、上記集電電極6の上に厚さ650 Å堆積した。

【0073】このようにして図1に示す三構造の太陽電池を作製した。以下、本発明の太陽電池1と呼ぶ。

【0074】比較のために同じ作製手順で、3のn型の非晶質SiGe膜の堆積を省略した構造の太陽電池も作製した。以下、比較の太陽電池1と呼ぶ。作製した太陽電池の特性をAM1.5 シュミレーター下で100 mW/cm<sup>2</sup>の光を照射し、I-V特性を測定し評価した。

【0075】本発明の太陽電池1は、比較の太陽電池1に比べ、電流が大きく、曲線因子も良かった。本発明の太陽電池1の光電変換効率は比較の太陽電池1に比べ、約5%程高かった。

【0076】また長時間(約100時間)連続してAM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>の光を照射しても、特性の変化はいずれの太陽電池においても見られなかった。

【0077】また、本発明の太陽電池1及び比較の太陽電池1と同じ作製条件で、石英基板上に非晶質SiGe層及び多結晶シリコンを積層した試料及び石英基板上に多結晶シリコンのみを堆積した試料を作製し、セコエッチング(HFの50%液100 ccと重クロム酸カリウムの0.15モル%水溶液50 ccを混合させたエッチング液に浸す)を行い欠陥を顕在化させ、走査型電子顕微鏡で膜の表面を観察したところ、非晶質SiGe層を基板との間に積層せずに直接多結晶シリコンを堆積した試料の欠陥密度は、非晶質SiGe層を基板と多結晶シリコン膜との間に堆積させた試料の欠陥密度に比べ、1



クタ以上大きかった。

【0078】(実施例2)図2及び図3の構造の太陽電池を下記の手順で作製した。

【0079】図2の構造の太陽電池は、実施例1と同様に、ステンレス基板上にAg膜をスパッタリングで堆積した後、図4のプラズマ装置に入れ、十分真空排気した後、実施例1と同様の条件でn型伝導の約2500Åの非晶質のSiGe膜をAg膜上に堆積した。次に非晶質SiGe層の上に多結晶シリコン層24を堆積した。本例では、多結晶シリコン層24を作製するときにPH<sub>3</sub> 10  
ガスの導入は行わず、また膜厚は2μmになるように堆積時間は30分とした。その他の条件は実施例1と同様にした。このような手順で作製した太陽電池を本発明の太陽電池2と呼ぶ。

【0080】図3の構造の太陽電池は、図2の構造の太陽電池、すなわち本発明の太陽電池2でn型伝導の非晶質SiGe層を堆積した後、チャンバー内を真空排気した状態で、基板温度を550℃にした。その後SiF<sub>4</sub> 20  
ガスを20sccm、H<sub>2</sub>ガスを5sccm、H<sub>2</sub>で5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガスを0.4sccm流した。チャン  
バー内の圧力を50Paに設定した。高周波電源より1  
3.56MHzの高周波電力100Wを電極56に印加した。SiF<sub>4</sub>ガスとPH<sub>3</sub>ガスは60秒毎に導入と遮断を繰り返し、一方H<sub>2</sub>ガスは連続的に流した。この導入と遮断を6回繰り返した。その結果、基板31の非晶質SiF<sub>4</sub>33の上に、厚さ500Åのn型の多結晶Si層38が成膜できた。

【0081】なお、この層の膜厚は非常に薄いため、ガラス基板上に膜の堆積とH<sub>2</sub>プラズマ処理との繰り返しを60回行って成膜した試料によって評価した。その結果、暗抵抗率は0.01Ω・cmで、反射電子線回折の結果は多結晶であった。 30

【0082】その後、本発明の太陽電池2と同様の手順で、図3の構造の太陽電池を作製した。以下、上記の手順で作製した構造の太陽電池を本発明の太陽電池3と呼ぶ。

【0083】比較のために、本発明の太陽電池3の作製手順で、非晶質SiGe層33の作製過程を省略し、その他の作製過程は本発明の太陽電池3と同じ手順で、図3の構造であるが、非晶質SiGe層33のない構造の太陽電池を作製した。以下本太陽電池を比較の太陽電池2と呼ぶ。 40

【0084】以上のようにして作製した太陽電池をAM1.5シミュレーター下で100mW/cm<sup>2</sup>の光を照射し、I-V特性を測定し、評価した。

【0085】本発明の太陽電池2及び3は、いずれも比較の太陽電池2に比べ、電流が大きく、曲線因子も良かった。本発明の太陽電池2及び3の光電変換効率は、それぞれ比較の太陽電池2の1.1倍、1.2倍と優れていた。 50

【0086】また、長時間(約100時間)連続してAM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>の光を照射しても、特性の変化はいずれの太陽電池においてもみられなかった。

【0087】(実施例3)図1の構造の太陽電池を下記の手順で作製した。厚さ1mm、面積5cm×5cmの石英基板をアセトン、イソプロピールアルコールで洗浄し、十分乾燥した後、スパッタリング装置に装着した。装置内を十分に排気した後、基板温度を300℃にした後、AgのターゲットでArを30sccm流し、0.27Paの圧力に調整し、500WのDC電力を印加し、20分で約2000Åの厚さのAg膜の金属反射膜2を成膜した。本実施例では、反射層2は電極を兼ねている。

【0088】次に該基板を図4のプラズマ成膜装置に挿入、基板温度を250℃にし、実施例1に記載の成膜条件で上記基板上に、約2500Åの膜厚の非晶質SiGe膜を成膜した。次に、この基板をプラズマ成膜装置より取り出し、図5に記載したCVD成膜装置に装着した。

【0089】図5は本実施例に使用したCVD成膜装置である。

【0090】図5において、500はCVD成膜装置のチャンバーであり、501は基板を支持するためのホルダー、502は基板ホルダーを加熱するためのヒーター、503は基板ホルダーの温度をモニターするための熱電対である。ヒーター502及び熱電対503は温度コントローラー507に接続されており、基板ホルダーは設定した温度に保たれる。504は石英の反応管であり、その内部を流れるガスが赤外ランプヒーター505により加熱できる構造になっている。506は反応管内の温度をモニターするための熱電対である。赤外ランプヒーター505及び熱電対506は温度コントローラー508に接続され、反応管504内の温度がコントロールされる構造になっている。520は反射板で赤外ランプの光を反応管内部に集光している。

【0091】510は原料ガス吹き出し用ノズルであり、ガス導入管511より導入された原料ガスはノズル510でチャンバー内に吹き出し、反応管504内でヒーター505で加熱され、分解されて堆積膜形成用ラジカルとなって基板に衝突し、堆積する。未分解のガスは、不図示の真空排気装置により、チャンバー500内より排出される。

【0092】509はチャンバー内の圧力を測定するための圧力計である。圧力計509からの信号が圧力コントローラー518に接続されており、圧力コントローラーからの出力により、圧力コントロールバルブ519の開閉状態が制御され、チャンバー500内の圧力が設定した圧力に保たれる。原料ガスが吹き出し口510より吹き出される。吹き出された原料ガスは、石英の反応管504の周りに取りつけられた赤外ランプヒーター50 504



5により、加熱、分解され基板1上に堆積する。原料ガス吹き出しノズル510より吹き出す原料ガスはガス導管511より導入される。

【0093】514はSiH<sub>4</sub>ガス用のマスフローコントローラであり、不図示のSiH<sub>4</sub>ガスボンベより供給されるSiH<sub>4</sub>ガスの流量をコントロールする。512, 516はバルブであり、それぞれガスボンベとマスフローコントローラ、マスフローコントローラとガス導管との間のガスの流れを開閉を行う。

【0094】515は、H<sub>2</sub>ガスで5%に希釈されたPH<sub>3</sub>ガス用のマスフローコントローラで、513, 517はそれぞれバルブである。518はH<sub>2</sub>ガスで5%に希釈されたB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス用のマスフローコントローラで、519, 520はそれぞれバルブである。521はH<sub>2</sub>ガス用のマスフローコントローラであり、522, 523はそれぞれバルブである。

【0095】図5の装置において、SiH<sub>4</sub>ガスを50 sccm、H<sub>2</sub>で5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガスを0.2 sccm、H<sub>2</sub>ガスを100 sccm流した。チャンパー500内の圧力を圧力コントローラ518により100 Paに設定、コントロールした。

【0096】赤外ランプヒーター505により、原料ガスであるSiH<sub>4</sub>ガスとPH<sub>3</sub>ガスを800℃に加熱し、分解した。分解された原料ガスすなわちラジカルは、550℃に加熱した基板1上に堆積し、膜となった。この状態を3時間保った。その結果、基板1上には非晶質SiGe層3の上に、厚さ約15 μmの多結晶シリコン層4が形成された。

【0097】得られた試料と同条件で、石英基板のみに作製した膜の暗抵抗率は4 Ω・cmでX線回折の結果(110)面が強く配向した多結晶シリコンであった。

【0098】次に基板温度を550℃にし、チャンパー内を十分真空に保ったまま、SiH<sub>4</sub>ガスを10 sccm、H<sub>2</sub>で5%に希釈したB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスを0.2 sccm、H<sub>2</sub>ガスを1 slm流した。チャンパー500内の圧力を圧力コントローラ518により100 Paに設定し、制御した。赤外ランプヒーター505により原料ガスであるSiH<sub>4</sub>ガスとB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスを650℃に加熱し、分解した。

【0099】この状態を30分保った。その結果基板1上には、厚さ260 Åのp型の多結晶シリコン層が成膜された。なお、この層の膜厚は、非常に薄いため、石英のみの基板1上に、同じ成膜条件で8時間成膜した試料によって膜の特性を評価した。暗抵抗率は0.05 Ω・cm、上記のプロセスでステンレス基板1上にAgの反射膜2、非晶質SiGe層3、n型の多結晶シリコン層4、p型の多結晶シリコン層5を形成した。

【0100】多結晶シリコンのpn接合を形成した基板をCVD成膜装置より取り出し、電子ビーム蒸着機の中に挿入した。マスクを基板の表面に装着し、Cr, A

g, Crの三層よりなる集電電極を形成した。集電電極の幅は0.1 mmで間隔は5 mm毎のくし形の集電電極をつけた。

【0101】次に上記基板をスパッタリング装置に挿入し、10 Paの酸素雰囲気中で、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットをスパッタリングし、上記集電電極6の上に厚さ650 Å堆積した。

【0102】このようにして図1に示す構造の太陽電池を作製した。以下、本発明の太陽電池4と呼ぶ。

【0103】比較のために同じ作製手順で、3の非晶質SiGe層の堆積を省略した構造の太陽電池も作製した。以下、比較の太陽電池3と呼ぶ。

【0104】作製した太陽電池の特性をAM1.5シミュレーター下で100 mW/cm<sup>2</sup>の光を照射し、I-V特性を測定し評価した。

【0105】本発明の太陽電池4は、比較の太陽電池3に比べ電流が大きく、曲線因子も良かった。本発明の太陽電池4の光電変換効率は比較の太陽電池3に比べ、約15%程高かった。

【0106】また長時間(約100時間)連続してAM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>の光を照射しても、特性の変化はいずれの太陽電池においても見られなかった。

【0107】(実施例4)図1の構成の太陽電池を下記の手順で作製した。厚さ1 mm、面積5 cm×5 cmのステンレス基板をアセトン、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、十分に乾燥した後、スパッタリング装置に装着した。装着内を十分に排気した後、基板温度を300℃にした後、AgのターゲットでArを30 sccm流し、0.27 Paの圧力に調整し、500 WのDC電力を印加し、20分で約2000 Åの厚さのAg膜の金属反応膜2を成膜した。

【0108】次に、ターゲットにSi粉末とSn粉末を5:5に混合したもの、それにP粉末を0.1 at%混入させ焼結させたものを用いて、H<sub>2</sub>を60 sccm流し、0.10 Paの圧力に調整し、700 WのDC電力を印加し、60分に約1 μmの厚さの非晶質SiSn膜3を成膜した。

【0109】堆積した膜の特性は、ガラス基板1上に、上記と同一条件で、60分間堆積した膜で評価した。膜の暗抵抗率は10<sup>8</sup> Ω・cmであり、反射電子線回折の結果は、非晶質であった。

【0110】上記基板を取り出し、図4のプラズマ成膜装置の基板ホルダー57上に設置した。基板1を基板ホルダー57に設置した後、チャンパー内を1×10<sup>-4</sup> Pa以下に排気した。

【0111】ガスをすべて止め、十分にチャンパー内を真空排気した後、基板を550℃に加熱した。マスフローコントローラ47, 48, 49より、それぞれSiF<sub>4</sub>ガスを100 sccm、H<sub>2</sub>ガスを20 sccm、H<sub>2</sub>ガスで5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガスを0.2 sccm流し

た。チャンパー内の圧力を圧力コントローラーで50 Paに設定した。

【0112】この状態で高周波電源より、13.56 MHzの高周波電力350 Wを電極56に印加し、プラズマ放電を電極56と基板ホルダー57との間に生じさせた。SiF<sub>4</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスで5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガスは、各マスフローコントローラーへの信号を制御することにより、5秒毎に導入及び遮断を繰り返し、チャンパー内に導入した。一方、H<sub>2</sub>ガスは常にチャンパーに20 sccm導入した。その結果、5秒毎に膜の堆積とH<sub>2</sub>プラズマ処理が行われることとなり、結晶性の優れた多結晶シリコン膜が形成できた。この状態を3時間繰り返した。その結果、基板1上には非晶質SiSn膜3の上に厚さ約12 μmの多結晶シリコン層4が形成された。

【0113】得られた試料と同条件でガラス基板上に作製した試料の抵抗率は、5 Ω・cmでX線回折の結果(110)面が強く配向した多結晶シリコンであった。

【0114】次に、基板温度を550℃に加熱したままチャンパー内を十分に真空排気した後、SiF<sub>4</sub>ガスを20 sccm、H<sub>2</sub>ガスを5 sccm、H<sub>2</sub>で5%に希釈したBF<sub>3</sub>ガスを0.4 sccm流した。チャンパー内の圧力を50 Paに設定した。高周波電源より13.56 MHzの高周波電力100 Wを印加した。SiF<sub>4</sub>ガスとBF<sub>3</sub>ガスは60秒毎に導入と遮断を繰り返し、一方H<sub>2</sub>ガスは連続に流した。この導入と遮断を3回繰り返した。その結果基板1の多結晶シリコン層4の上に厚さ250 Åのp型の多結晶Si層が成膜できた。

【0115】なお、この層の膜厚は非常に薄いため、ガラス基板上に膜の堆積とH<sub>2</sub>プラズマ処理の繰り返しを60回行って成膜した試料によって評価した。その結果暗抵抗率は0.02 Ω・cmで、反射電子線回折の結果は多結晶であった。

【0116】上記のプロセスで、ステンレス基板1上にAgの反射膜2、n型の非晶質SiGe膜3、n型の多結晶シリコン層4、p型の多結晶シリコン層5を形成した。

【0117】多結晶シリコンのpn接合を形成した基板をプラズマ成膜装置よりとり出し、電子ビーム蒸着機の中に挿入した。マスクを基板の表面に装着し、Cr、Ag、Crの三層よりなる集電電極を形成した。集電電極の幅は0.1 mmで間隔は5 mm毎のくし形の集電電極をつけた。

【0118】次に上記基板をスパッタリング装置に挿入し、10 Paの酸素雰囲気中で、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットをスパッタリングし、上記集電電極6の上に厚さ650 Å堆積した。

【0119】このようにして図1に示す三構造の太陽電池を作製した。以下、本発明の太陽電池5と呼ぶ。

【0120】比較のために同じ作製手順で、3のn型の非晶質SiSn膜の堆積を省略した構造の太陽電池も作

製した。以下、比較の太陽電池4と呼ぶ。

【0121】作製した太陽電池の特性をAM1.5シミュレーター下で100 mW/cm<sup>2</sup>の光を照射し、I-V特性を測定し評価した。

【0122】本発明の太陽電池5は、比較の太陽電池4に比べ電流が大きく、曲線因子も良かった。本発明の太陽電池5の光電変換効率は比較の太陽電池4に比べ、約5%程高かった。

【0123】また長時間(約100時間)連続してAM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>の光を照射しても、特性の変化はいずれの太陽電池においてもみられなかった。

【0124】また、本発明の太陽電池5、及び比較の太陽電池4と同じ作製条件で、石英基板上に非晶質SiSn層及び多結晶シリコンを積層した試料及び石英基板上に多結晶シリコンのみを堆積した試料を作製し、セコエッチング(HFの50%液100 ccと重クロム酸カリウムの0.15モル%水溶液50 ccを混合させたエッチング液に浸す)を行い欠陥を顕在化させ、走査型電子顕微鏡で膜の表面を観察したところ非晶質SiSn層を基板との間に積層しないで、直接多結晶シリコンを堆積した試料の欠陥密度は、非晶質SiSn層を基板と多結晶シリコン膜との間に堆積させた試料の欠陥密度に比べ、1ケタ以上大きかった。

【0125】(実施例5)図2及び図3の構造の太陽電池を下記の手順で作製した。

【0126】図2の構造の太陽電池は、実施例4と同様に、ステンレス基板上にAg膜をスパッタリングで堆積した後、実施例4と同様の条件でn型伝導の約7000 Åの非晶質のSiSn膜をAg膜上に堆積した。次に図4のプラズマ成膜装置にいれ、十分真空排気した後、非晶質SiSn層の上に24の多結晶シリコン層を堆積した。多結晶シリコン層24を作製するときには、PH<sub>3</sub>ガスの導入は行わずに、また膜厚は2 μmになるように堆積時間は30分とした。その他の条件は実施例4と同様にした。このような手順で作製した太陽電池を本発明の太陽電池6と呼ぶ。

【0127】図3の構造の太陽電池は、図2の構造の太陽電池、すなわち本発明の太陽電池2でn型伝導の非晶質SiSn層を堆積した後、チャンパー内を真空排気し、基板温度を550℃にした。その後SiF<sub>4</sub>ガスを20 sccm、H<sub>2</sub>ガスを5 sccm、H<sub>2</sub>で5%に希釈したPH<sub>3</sub>ガスを0.4 sccm流した。チャンパー内の圧力を50 Paに設定した。高周波電源より13.56 MHzの高周波電力100 Wを電極56に印加した。SiF<sub>4</sub>ガスとPH<sub>3</sub>ガスは60秒毎に導入と遮断を繰り返し、一方H<sub>2</sub>ガスは連続的に流した。この導入と遮断を6回繰り返した。その結果、基板31の非晶質SiF<sub>4</sub>33の上に、厚さ500 Åのn型の多結晶Si層38が成膜できた。

【0128】なお、この層の膜厚は非常に薄いため、ガ

ラス基板上に膜の堆積と $H_2$ プラズマ処理の繰り返しを60回行って成膜した試料によって評価した。その結果暗抵抗率は $0.01\Omega\cdot cm$ で、反射電子線回折の結果は多結晶であった。

【0129】その後、本発明の太陽電池6と同様の手で、図3の構造の太陽電池を作製した。

【0130】以下、上記の手順で作製した構造の太陽電池を本発明の太陽電池7と呼ぶ。比較のために、本発明の太陽電池7の作製手順で、非晶質 $SiSn$ 層33の作製過程を省略し、その他の作製過程は本発明の太陽電池7と同じ手順で、図3の構造であるが非晶質 $SiSn$ 層33のない構造の太陽電池を作製した。以下本太陽電池を比較の太陽電池5と呼ぶ。

【0131】以上のようにして作製した太陽電池をAM1.5シミュレーター下で $100mW/cm^2$ の光を照射し、 $I-V$ 特性を測定し、評価した。

【0132】本発明の太陽電池6及び7のいずれも比較の太陽電池5に比べ、電流が大きく、曲線因子も良かった。本発明の太陽電池6及び7の光電変換効率は、それぞれ比較の太陽電池5の1.03倍、1.05倍と秀れていた。

【0133】また長時間(約100時間)連続してAM1.5、 $100mW/cm^2$ の光を照射しても、特性の変化はいずれの太陽電池においてもみられなかった。

【0134】(実施例6)図1の構造の太陽電池を下記の手順で作製した。厚さ1mm、面積 $5cm\times 5cm$ の石英基板をアセトン、イソプロピルアルコールで洗浄し、十分乾燥した後、スパッタリング装置に装着した。装置内を十分に排気した後、基板温度を $300^\circ C$ にした後、 $Ag$ のターゲットで $Ar$ を $30sccm$ 流し、 $0.27Pa$ の圧力に調整し、 $500W$ のDC電圧を印加し、20分で約 $2000\text{\AA}$ の厚さの $Ag$ 膜の金属反射膜2を成膜した。本実施例では、反射層2は電極を兼ねている。

【0135】次に、ターゲットに $Si$ 粉末と $Sn$ 粉末を5:5に混合したもの、それに $P$ 粉末を0.1at%混入させ焼結させたものを用いて、 $H_2$ を $60sccm$ 流し、 $0.10Pa$ の圧力に調整し、 $700W$ のDC電力を印加し、60分に約 $1\mu m$ の厚さの非晶質 $SiSn$ 膜3を成膜した。

【0136】次に該基板を、スパッタリング装置より取り出し、図5のCVD成膜装置に装着した。

【0137】図5の装置において、 $SiH_4$ ガスを $50sccm$ 、 $H_2$ で5%に希釈した $PH_3$ ガスを $0.2sccm$ 、 $H_2$ ガスを $100sccm$ 流した。チャンバー500内の圧力を圧力コントローラー518により $100Pa$ に設定、コントロールした。

【0138】赤外ランプヒーター505により、原料ガスである $SiH_4$ ガスと $PH_3$ ガスを $800^\circ C$ に加熱し、分解した。分解された原料ガスすなわちラジカルは、5

$50^\circ C$ に加熱した基板上に堆積し、膜となった。この状態を3時間保った。

【0139】その結果、基板1上には非晶質 $SiSn$ 層3の上に、厚さ約 $15\mu m$ の多結晶シリコン層4が形成された。得られた試料と同条件で、石英基板のみに作製した膜の暗抵抗率は $4\Omega\cdot cm$ でX線回折の結果(110)面が強く配向した多結晶シリコンであった。

【0140】次に基板温度を $550^\circ C$ に保ったまま、チャンバー内を十分に真空排気した後、 $SiH_4$ ガスを $10sccm$ 、 $H_2$ で5%に希釈した $B_2H_6$ ガスを $0.2sccm$ 、 $H_2$ ガスを $1slm$ 流した。チャンバー500内の圧力を圧力コントローラー518により $100Pa$ に設定、コントロールした。赤外ランプヒーター505により原料ガスである $SiH_4$ ガスと $B_2H_6$ ガスを $650^\circ C$ に加熱し、分解した。この状態を30分保った。

【0141】その結果、基板1上には、厚さ $260\text{\AA}$ のp型の多結晶シリコン層が成膜された。なお、この層の膜厚は、非常に薄いため、石英のみの基板上に、同じ成膜条件で8時間成膜した試料によって膜の特性を評価した。

【0142】暗抵抗率は $0.05\Omega\cdot cm$ 、上記のプロセスでステンレス基板1上に $Ag$ の反射膜2、非晶質 $SiSn$ 層3、n型の多結晶シリコン層4、p型の多結晶シリコン層5を形成した。

【0143】多結晶シリコンのpn接合を形成した基板をCVD成膜装置よりとり出し、電子ビーム蒸着機の中に挿入した。マスクを基板の表面に装着し、 $Cr$ 、 $Ag$ 、 $Cr$ の三層よりなる集電電極を形成した。集電電極の幅は $0.1mm$ で間隔は $5mm$ 毎のくし形の集電電極をつけた。

【0144】次に上記基板をスパッタリング装置に挿入し、 $10Pa$ の酸素雰囲気中で、 $In_2O_3$ ターゲットをスパッタリングし、上記集電電極6の上に厚さ $650\text{\AA}$ 堆積した。

【0145】このようにして図1に示す構造の太陽電池を作製した。以下、本発明の太陽電池8と呼ぶ。

【0146】比較のために同じ作製手順で、3の非晶質 $SiSn$ 層の堆積を省略した構造の太陽電池も作製した。以下、比較の太陽電池6と呼ぶ。

【0147】作製した太陽電池の特性をAM1.5シミュレーター下で $100mW/cm^2$ の光を照射し、 $I-V$ 特性を測定し評価した。

【0148】本発明の太陽電池8は、比較の太陽電池6に比べ電流が大きく、曲線因子も良かった。本発明の太陽電池8の光電変換効率は比較の太陽電池6に比べ、約6%程高かった。

【0149】また、長時間(約100時間)連続してAM1.5、 $100mW/cm^2$ の光を照射しても、特性の変化はいずれの太陽電池においてもみられなかった。

【0150】

【発明の効果】以上説明したように、ガラスあるいは金属等の結晶シリコンと熱膨張係数の大きく異なる基板上に、多結晶シリコン層を形成する際に、多結晶シリコンの成膜前に、まず非晶質SiGe層または非晶質SiSn層を形成することにより、多結晶シリコン形成時の温度から室温に冷却する時に、熱膨張係数の違いにより生じる応力歪みに起因する欠陥の発生を抑えることが可能となった。

【0151】また、それによって、太陽電池の光電変換効率も著しく向上した。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池の構成例である。

【図2】本発明の太陽電池の他の構成例である。

【図3】本発明の太陽電池のさらに他の構成例である。

【図4】本発明の実施例で用いた非晶質SiGe膜または非晶質SiSn膜および多結晶シリコン膜を作製するためのプラズマCVD成膜装置の概略図である。

【図5】本発明で用いた多結晶シリコン膜を作製するためのCVD成膜装置の概略図である。

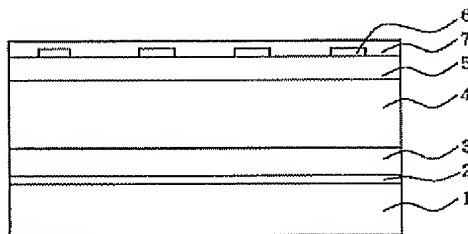
#### 【符号の説明】

- 1、21、31 基板、
- 2 金属反射膜、
- 3 非晶質SiGe膜または非晶質SiSn層、
- 4 多結晶シリコン膜、
- 5 4と伝導型の異なる多結晶シリコン膜、
- 6、26、36 集電電極、
- 7、27、37 反射防止膜、
- 22、32 反射膜、
- 23、33 n型（あるいはp型）の非晶質SiGe膜または非晶質SiSn膜、

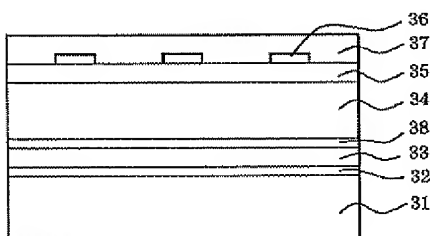
\* 30

- \* 24、34 i型の多結晶シリコン膜、
- 25、35 p型（あるいはn型）の多結晶シリコン膜、
- 38 n型（あるいはp型）の多結晶シリコン膜、
- 41 プラズマCVD成膜用真空チャンバー、
- 42 真空排気管、
- 43 原料ガスの吹き出し管、
- 44 原料ガスの供給管、
- 45、512、513、516、517、519、520、522、523真空バルブ、
- 46、47、48、48、49、50、514、518、521 マスフローコントローラ、
- 51、52、53、54、55 ガス供給管、
- 56 電極、
- 57、501 基板ホルダー、
- 58 マッチングボックス、
- 59 高周波電源、
- 60、502 ヒーター、
- 61、503、506 熱電対、
- 62、507、508 温度コントローラー、
- 63 圧力計、
- 64、519 圧力コントロールバルブ、
- 65、518 圧力コントローラー、
- 500 CVD成膜装置真空チャンバー、
- 504 反応管、
- 505 赤外線ランプヒーター、
- 509 圧力計、
- 510 ガス吹き出し用ノズル、
- 511 ガス導入管、
- 520 赤外光反射板。

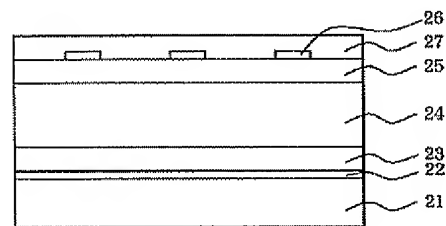
【図1】



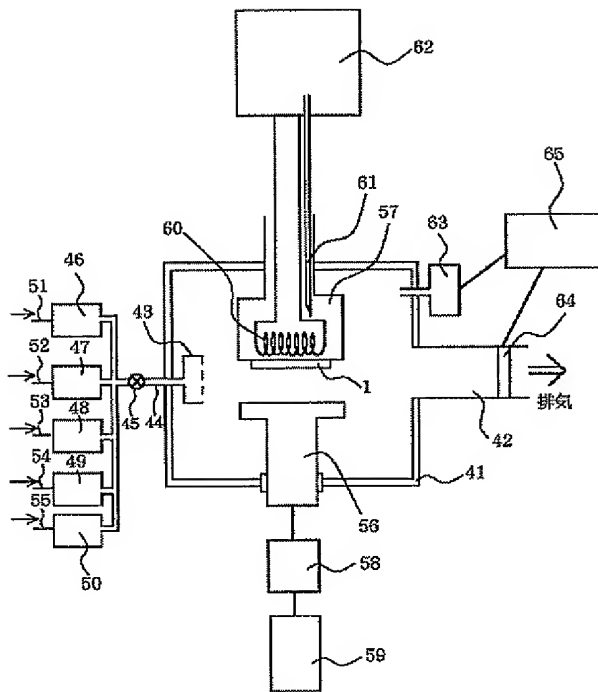
【図3】



【図2】



【図 4】



【図 5】

